

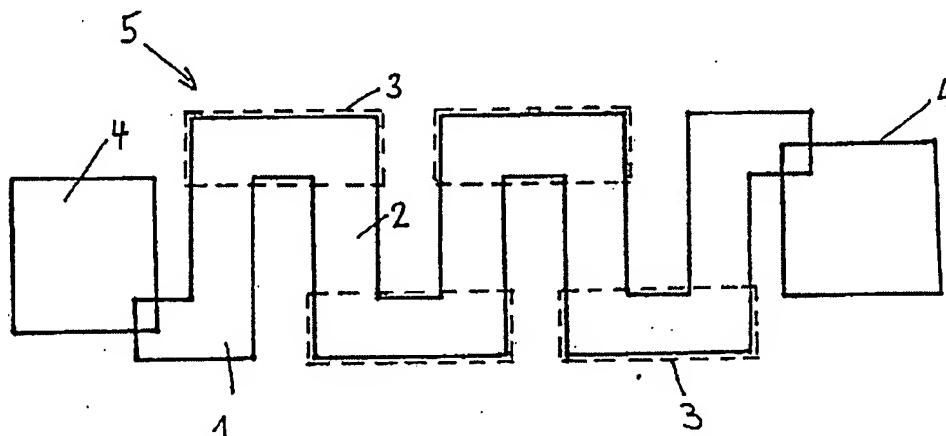
**PCT****World Intellectual Property Organization**  
International Office

PUBLISHED UNDER THE INTERNATIONAL PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification <sup>4</sup> : H01L 35/08	A1	(11) International Publication Number: WO 89/07836 (43) International Publication Date: August 24, 1989
---	----	--

- (21) International Application No.: PCT/EP89/00152 (81) Designated Contracting States: DE (European Patent), DK, FR (European Patent), GB (European Patent), IT (European Patent), JP, SE (European Patent), SU, US.
- (22) International Filing Date: February 18, 1989
- (31) Priority Numbers: 646/88-0  
2511/88-8 Published:  
*With the International Search Report*
- (32) Priority Dates: February 22, 1989  
1 July 1988
- (30) Priority Nation: Switzerland
- (71) Applicant and Inventor: Friedrich Karl MIGOWSKI, Klosterhof 11, D-7260 Calw Hirsau, Germany
- (74) Representative: Rudolf BAUER et al.: Westliche Karl Friedrich Strasse 29/31, D-7530 Pforzheim, Germany

(54) Title: THERMOGENERATOR



## (57) Abstract

A thermogenerator (5) comprises n and p thermoelements (1, 2) applied to a substrate by thin and thick-film technology. To reduce the total resistance, additional layers (3) are provided and surfaces (4) are provided for bonding purposes.

## FOR INFORMATIONAL PURPOSES ONLY

Codes for identifying PCT countries in the letterhead of documents in which unexamined international patent applications are published under the PCT.

AT: Austria	FR: France	MR: Mauritania
AU: Australia	GA: Gabon	MW: Republic of Malawi
BB: Barbados	GB: Great Britain	NL: Netherlands
BE: Belgium	HU: Hungary	NO: Norway
BG: Bulgaria	IT: Italy	RO: Romania
BJ: Benin	JP: Japan	SD: Sudan
BR: Brazil	KP: Democratic People's Republic of Korea	SE: Sweden
CF: Central African Republic	KR: Republic of Korea	SN: Senegal
CG: Congo	LI: Lichtenstein	SU: Soviet Union
CH: Switzerland	LK: Sri Lanka	TD: Chad
CM: Cameroon	LU: Luxembourg	TG: Togo
DE: Germany	MC: Monaco	US: United States of America
DK: Denmark	MG: Madagascar	
FI: Finland	ML: Mali	

## THERMOGENERATOR

The invention relates to a thermogenerator comprising p and n elements for a watch, a sensor, a power supply unit or the like, which is located between hot and cold temperature sources, whereby the thermocouples are applied to a substrate with a thin or thick film technology and the shape of the n and p elements is selected so that they intersect one another.

A known thermogenerator is described in CH 604249. This thermogenerator is composed of discrete components formed by cutting thermoelectric material into bars and then reassembling them into blocks. Only a few hundred thermoelectric elements can be connected in series in one watch by this method. The output voltage is too low to supply electric power to a battery. The power must be brought to a level suitable for charging a battery by a complex electronic system and a transformer.

GB 1,381,001 A describes the production of a thin-film thermogenerator on an aluminum and aluminum oxide substrate. This production is suitable for only a very small number of thermocouples. Furthermore, production of the substrate is very complex.

US 3,684,470<sup>1</sup> A describes a Peltier element for heating or cooling a part, wherein the p and n elements are mutually overlapping, and a material that has good electric conductivity but no thermal conductivity is provided between the overlaps.

In the production of thin or thick layers, however, it is important to select a material that bonds the p and n elements, so that it metallurgically yields a compound having good adhesion, a low electric resistance and a good thermal conductivity.

The layers, which are applied by a thin-film technology as described in JP 61 259 580 A and US 4,677,416 A, overlap mutually. Since this always involves only a few pairs, the size of the total electric resistance is no problem. However, such an embodiment is not conceivable in a series circuit of several thousand pairs of elements because the electric resistance would be much too high. In addition, the intermetallic problems at the metal junctions were disregarded.

US 3,554,815 A describes an approach in which the p layer is applied to one side of a substrate and the n layer is applied to the other side. However, this would be far too expensive for mass production. The 5:1 ratio between the layer thickness and the substrate thickness, which is given

---

<sup>1</sup> TN: The Search Report and Annex give this as US 3,648,470 A.

in the patent claim, would not be feasible with thin layers. Instead, a ratio of 1:1 is given for the applications described below.

Therefore, the object of the present invention is to produce a thermogenerator that can be manufactured inexpensively, with simple means and in large-scale production.

This is achieved according to the characterizing parts of Patent Claims 1 and 4.

Production on the thermogenerator requires only a mask, which is rotated by 180° after production of the p elements, for example, to then apply the n elements. This automatically results in overlapping of n and p materials. In order for the electric resistance to be reducible, an additional layer of a material that bonds metallically to the n and p materials of the thermocouples must be applied. This does not affect the thermoelectric voltage of the generator but it does greatly improve the efficiency due to this reduction in electric resistance. At the same time, contact surfaces are applied in the same operation and using the same materials, so that the first and last elements of the thermogenerator can be connected to a circuit. Another problem is the heat transfer from the heat sources to the substrate. Due to the application of an additional layer, as described in Patent Claim 4, it is possible to establish optimal heat transfer by using a suitable thermal conduction paste or the like. Since the heat transfer losses through the substrate, the mount and air are not insignificant, this approach to achieving the object is extremely important.

The layer for improving the heat transfer may advantageously be made of the same material as that used for the contact surface or for the additional conducting layers. One of the most important sources of heat transfer loss is determined by the distance between two sources. Air transfers heat relatively well, and there may be a large volume between sources. To reduce this loss, it is advantageous to apply plastic films to the surfaces that come in contact with air to reduce the heat transfer between these sources and air.

The proposed approaches are very effective, especially in a watch, where the temperature difference between the two temperature sources is low, e.g., 3-5°C. When using a thermogenerator in a watch, the watch mechanism is usually round. In the case of a rectangular watch face, it is advantageous to accommodate the thermogenerator in the four corners. In a thin-film generator, approx. 1000 pairs of elements are connected in series. Series-connected 4000 pairs thus yield a total voltage of approx. 1.5 volt to charge a battery or a capacitor with a

P1/P2/P3

capacitance of approximately 1 F. A thermogenerator with 1000 pairs is approx. 30 cm long, so it must be rolled up to allow it to be incorporated into a watch.

---

The thin films can be produced by vapor deposition, cathode sputtering or flash vaporization. In the case of thick films, screen printing or another printing method may be used. If a thermal treatment is necessary after applying the thermoelectric elements, it is advantageous to use mica or a ceramic as the substrate. Otherwise, a plastic of the polyimide type or polyterephthalate is preferred; such products are available commercially under the brand names Kapton or Mylar. A limited thermal treatment is also possible with these materials. The thickness of the substrate should preferably be thin to minimize the risk of a thermal short circuit. Thermal efficiency is improved when thermoelectric elements are applied to both sides of the substrate.

Instead of using a mask, the thermoelectric material may also be applied to the entire substrate. The desired geometry can be achieved by chemical etching or by using an ion beam.

The n and p thermocouples may be produced from known materials, e.g., Bi, Te, Sb, Se or Pb, Se or Pb, Te or other alloys.

---

In a thermoelectric watch, the substrate may be arranged around the watch mechanism or the individual substrates may be accommodated at advantageous locations in the watch face.

The electric current of the thermogenerators may charge a capacitor or a battery directly. The battery has the great disadvantage that it contains an electrolyte. This makes it difficult to keep a battery impervious over a long period of time. With today's electrolytes KOH and NaOH, it is practically impossible to keep a battery impervious for at least ten years. These disadvantages do not exist with a capacitor.

In addition to the use of the inventive thermogenerator in a watch, it may also be used in sensors, power supply units, etc. Due to the energy saving measures required in heating, it is advantageous to measure the heat flow. A thermogenerator generates enough electric power and voltage to supply an electronic circuit, and an integrator can measure the quantity of heat, which can then be stored in an electronic memory. The use of a lithium battery, which must also be replaced periodically, is superfluous here.

Such sensors can be used in large-scale heating systems and residential rentals, but they may also be used in industrial plants for fully automatic monitoring of temperature processes, which must function independently of the line voltage or a battery.

An exemplary embodiment of the invention is illustrated in the figures, in which:

Figures 1a and 1b show the n and p elements individually,  
Figure 2 shows a thermogenerator having contact faces,  
Figure 3 shows an installed thermogenerator,  
Figure 4 shows a substrate with a thermogenerator.

Figure 1a shows n elements produced using a mask, and Figure 1b shows the p elements produced using the same mask, but after rotating the latter by 180°. If the n and p elements 1, 2 are now applied to a substrate in the same location, this yields a thermogenerator like that illustrated in Figure 2. To reduce the electric resistance of the thermogenerator 5, additional layers 3 are applied to the contact surfaces of the n and/or p elements. The contact surfaces 4 are applied using the same alloy as the layers 3. These layers 3 and the contact surfaces 4 are made of a material which is metallurgically soluble with the n and p elements 1, 2. With the contact surfaces 4, it is possible to connect the thermogenerator 5 to an electric circuit.

Example of use in a watch:

Dimensions of a p or n element:

Layer thickness: 0.005 mm, layer width: 0.1 mm, layer length: 0.75 mm, specific electric resistivity: 0.00001  $\Omega \cdot m$ . This yields an electric resistance of 30  $\Omega$  per pair of elements. With 7500 series-connected pairs of elements, the resistance is 225 k $\Omega$ . This resistance can be reduced by 2-4% by using additional layers. A terminal voltage of approx. 1.6 V can be expected at a temperature difference of 6°C. Such a generator can emit a power of 11 microwatts.

It is also conceivable for the thermocouples to be accommodated a watch band having a surface that is thermally insulated with the respect to the arm [of the wearer]. The thermogenerator is then connected via electric leads to the capacitor or the battery of the watch. Instead of a watch, a portable instrument would also be conceivable such as a pulse monitor, a blood pressure monitor, an electronic altimeter, thermometer, electronic compass, etc.

Figure 3 shows a thermogenerator 5 arranged between the two temperature sources 7. To optimize the heat transfer, a material 6 is applied between the temperature sources 7 and the thermogenerator 5. This material must conduct heat as well as possible to promote the transfer of heat from the sources 7 to the thermogenerator 5. This material may be an elastomer in a soft or hardened state and may also contain a relatively large amount of powder that conducts heat well.

In the case of a thermogenerator, as much heat as possible should flow through the thermocouples 1, 2. To achieve this, losses should be minimized through parallel heat bridges. Heat loss through air plays an important role here. This heat loss can be reduced by applying additional films [illeg.; 6?] to one or both temperature sources 7.

Figure 4 is a substrate 10 to which thermocouples 1, 2 have been applied. In addition, a layer 9, which does not come in contact with the thermocouples 1, 2, has also been applied. This layer 9 may be made of metal or of the same material as the connecting layers 3. This layer 9 has the advantage that it improves the transfer of heat from the sources 7, between which the heat transfer material 6 is already present.

Patent Claims

1. Thermogenerator having p and n elements for a watch, a sensor, a power supply unit and the like, arranged between a hot temperature source and a cold temperature source, wherein the thermocouples are applied to a substrate by using a thin-film or thick-film technology, and the shape of the n and p elements is selected so that they intersect one another, characterized in that an additional electrically conducting layer is applied to the p and/or n element(s) to reduce the electric resistance of the thermogenerator, and the first and last elements connected in series are in turn connected to a contact surface.
2. Thermogenerator according to Claim 1, characterized in that the conducting layer and/or the contact surface is/are made of a metal or an alloy which is metallicity soluble with the material of the elements.
3. Thermogenerator according to Claim 1 or 2, characterized in that the substrate is coated with thermocouples on both sides.
4. Thermogenerator with p and n elements for a watch, a sensor, a power supply unit or the like which is arranged between a hot and cold temperature source, whereby the thermocouples are applied to a substrate by a thin-film or thick-film technology, characterized in that the heat flow between the two sources is passed at least partially over additional heat bridges.
5. Thermogenerator according to Claim 4, characterized in that the heat bridge made of a thermally conducting, electrically insulating material such as an elastomer to which a thermally conducting powder has been added is applied between the sources and the substrate and/or a heat bridge made of a metal is applied to the substrate in parallel with the longitudinal direction of the substrate to improve the transfer of heat between the sources and the thermocouples.
6. Thermogenerator according to any one of Claims 1 through 5, characterized in that insulation films are applied to the sources to reduce the heat loss through the air.
7. Watch having a thermogenerator according to any one of Claims 1 through 7, characterized in that one or more substrates are arranged around the watch mechanism or several substrates are distributed around the watch mechanism and electrically connected to one another.
8. Watch according to Claim 7, characterized in that the substrate(s) is/are rolled up.



- 7 -

9. Watch according to Claim 7 or 8, characterized in that it is equipped with a capacitor which can be charged by the thermogenerator and supplies electric power to the watch mechanism.
10. Sensor having a thermogenerator according to any one of Claims 1 through 6, characterized in that an integrator is provided to measure the quantity of heat.

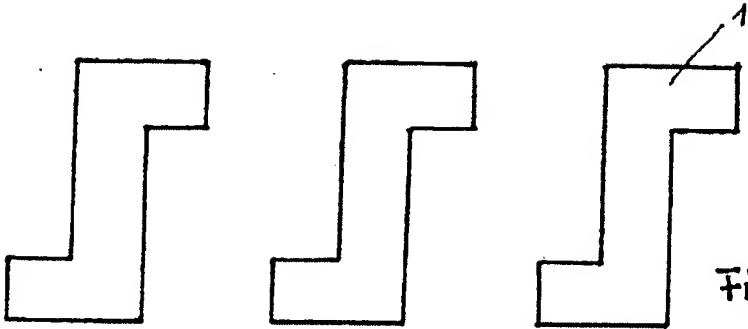


Fig 1a

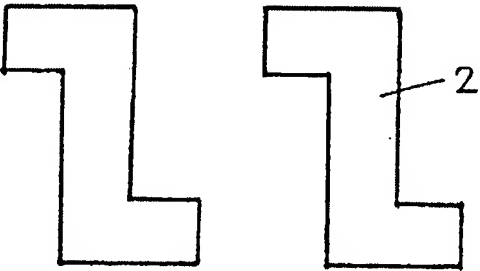


Fig 1b

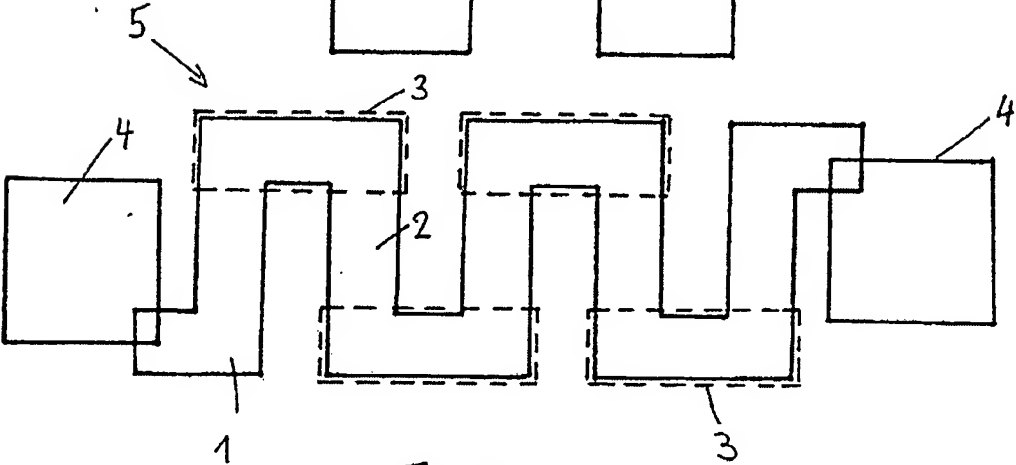


Fig 2

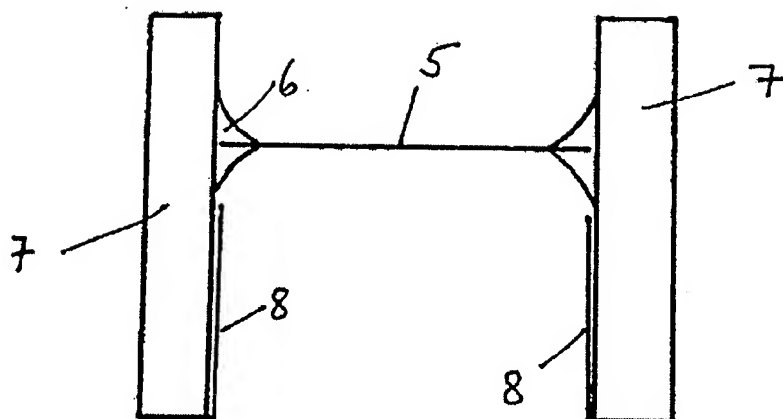


Fig 3

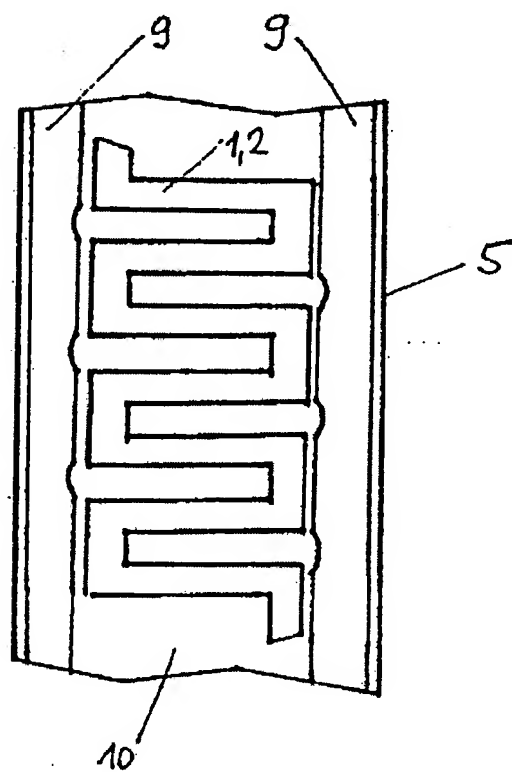


Fig 4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 89/00152

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl <sup>4</sup> : H 01 L 35/08		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl <sup>4</sup>	H 01 L	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT<sup>9</sup></b>		
Category <sup>10</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
Y	GB,A,1381001 (SENSORS) 22 January 1975, see figures 8, 9; claims 1,34; cited in the application	1
A	---	10
Y	US,A,3648470 (SCHULTZ) 14 March 1972, see figures 1-3; claims 1-3; cited in the application	1
A	Patent Abstracts of Japan, Vol. 11, No. 110 (E-496)(2557) 07 April 1987, & JP,A,61259580 (CHINO WORKS LTD) 17 November 1986 cited in the application	1
A	US,A,4677416 (YAMATAKE-HONEYWELL) 30 June 1987, see figure 1; claims 1,4,5 cited in the application	1
A	US,A,3554815 (DU PONT DE NEMOURS) 12 January 1971 see claims 1-3 cited in the application	1,3
<p>* Special categories of cited documents: <sup>14</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents; such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"A" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search 17 May 1989 (17.05.89)		Date of Mailing of this International Search Report 09 June 1989 (09.06.89)
International Searching Authority EUROPEAN PATENT OFFICE		Signature of Authorized Officer

# ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 8900152

SA 26838

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 06/06/89. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A- 1381001	22-01-75		
US-A- 3648470	14-03-72		
US-A- 4677416	30-06-87	JP-A- 61124859	12-06-86
US-A- 3554815	12-01-71	CH-A- 413018	
		FR-A- 1409754	
		GB-A- 1021486	

EPD FORM 1007

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation 4 : <b>H01L 35/08</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 89/ 07836</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. August 1989 (24.08.89)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP89/00152</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 18. Februar 1989 (18.02.89)</p> <p>(31) Prioritätsaktenzeichen: 646/88-0 2511/88-8</p> <p>(32) Prioritätsdaten: 22. Februar 1988 (22.02.88) 1. Juli 1988 (01.07.88)</p> <p>(33) Prioritätsland: CH</p> <p>(71)(72) Anmelder und Erfinder: MIGOWSKI, Friedrich-Karl [DE/DE]; Klosterhof 11, D-7260 Calw-Hirsau (DE).</p> <p>(74) Anwälte: BAUER, Rudolf usw.; Westliche Karl-Friedrich-Str. 29/31, D-7530 Pforzheim (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: DE (europäisches Patent), DK, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, SE (europäisches Patent), SU, US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(54) Title: THERMOGENERATOR</p> <p>(54) Bezeichnung: THERMOGENERATOR</p> <div data-bbox="402 1220 1279 1646" data-label="Diagram"> <p>The diagram shows a cross-sectional view of a thermogenerator (5). It consists of a central zigzag structure. The top horizontal segments are labeled 3, and the vertical segments are labeled 2. The bottom horizontal segments are labeled 1. On the left and right ends of the structure, there are rectangular blocks labeled 4, which represent bonding surfaces. The entire assembly is labeled 5.</p> </div> <p>(57) Abstract</p> <p>A thermogenerator (5) comprises n and p thermoelements (1, 2) applied to a substrate by thin and thick-film technology. To reduce the total resistance, additional layers (3) are provided and surfaces (4) are provided for bonding purposes.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Der Thermogenerator (5) besteht aus n und p Thermoelementen (1, 2), die mit Dünns- oder Dickfilmtechnik auf ein Substrat aufgetragen sind. Um den Gesamtwiderstand zu reduzieren, sind zusätzliche Schichten (3) und für die Kontaktierung Flächen (4) vorgesehen.</p>		

### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabun	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	HU	Ungarn	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	IT	Italien	RO	Rumänien
BJ	Benin	JP	Japan	SD	Sudan
BR	Brasilien	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
FI	Finnland	ML	Mali		

- 1 -

Thermogenerator

Die Erfindung betrifft einen Thermogenerator mit p und n Elementen für eine Uhr, einen Sensor, ein Stromspeisegerät oder dgl., der zwischen einer warmen und kalten Temperaturquelle angeordnet ist, wobei die Thermoelemente mit einer  
5 Dünns- oder Dickfilmtechnik auf ein Substrat aufgetragen sind und die Form der n und p Elementen so gewählt ist, dass sie sich untereinander überschneiden.

Ein bekannter Thermogenerator ist in der CH-PS 604249 beschrieben. Dieser ist aus diskreten Bauteilen zusammengesetzt, indem thermoelektrisches Material in Stäbchen  
10 geschnitten wird, um dann zu Blöcken zusammengesetzt zu werden. Dadurch können in einer Uhr nur einige hundert von thermoelektrischen Elementen in Serie geschaltet werden. Die Ausgangsspannung ist zu klein um eine Batterie mit Strom  
15 zu versorgen. Dieser muss noch durch eine aufwendige Elektronik und durch einen Transformator auf ein Niveau gebracht werden, um eine Batterie laden zu können.

In der PS GB-A-1 381001 ist die Herstellung eines Dünnsfilmthermogenerators auf eine Aluminium und Aluminiumoxydunterlage beschrieben. Diese Herstellung eignet sich nur  
20 eine sehr kleine Anzahl von Thermoelementen. Zudem ist die Herstellung des Substrats sehr aufwendig.

In der PS US-A-3 664 471 ist ein Peltier Element beschrieben zur Heizung oder Kühlung eines Teiles. Dabei überlappen die  
25 p und n Elemente sich gegeneinander und zwischen der Überlappung ist ein Material vorgesehen, das elektrisch gut, jedoch thermisch nicht leitet.



Bei der Herstellung von Dünn- oder Dickschichten ist es jedoch wichtig ein Material, das die p und n Elemente verbindet, so zu wählen, dass es metallurgisch eine Verbindung hervorbringt, die eine gute Haftbarkeit, kleinen elektrischen Widerstand und eine gute Wärmeleitfähigkeit ergibt.

Die in den PS JP-A-61 259 580 und US-A-4 677 416 beschriebenen mit einer Dünnschichttechnik aufgetragene Schichten, überlappen sich gegenseitig. Da es sich dabei immer nur um wenige Paare handelt, ist die Grösse des elektrischen Gesamtwiderstandes kein Problem. Eine solche Ausführung ist jedoch bei einer Serieschaltung von mehreren Tausen Elementenpaare nicht denkbar, da der elektrische Widerstand viel zu hoch wäre. Auch wurden die intermetallischen Probleme bei den Metallübergängen nicht berücksichtigt.

Die PS US-A-3 554 815 beschreibt eine Lösung, in der die p-Schicht auf der einen Seite und die n-Schicht auf der anderen Seite eines Substrats aufgebracht werden. Dies wäre bei einer Serieherstellung viel zu kostspielig. Auch ist das im Patentanspruch angegebene Verhältnis von 5 : 1

zwischen der Schichtdicke und der Substratdicke bei Dünnschichten nicht ausführbar. Dieses Verhältnis ist eher 1 : 1 für Anwendungen die nachher beschrieben werden.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung einen Thermogenerator herzustellen, der mit einfachen Mitteln, kostengünstig und in grossen Serien herstellbar ist.

- 3 -

Dies wird nach den kennzeichnenden Teilen der Patentansprüche 1 und 4 erreicht.

Die Herstellung des Thermogenerators benötigt nur eine Maske, die nach der Herstellung von z.B. der p Elementen  
5 um  $180^\circ$  gedreht wird um dann die n Elemente aufzutragen. Dabei entstehen automatisch Ueberlappungen von n und p Materialien. Damit der elektrische Widerstand reduziert werden kann, ist eine zusätzliche Schicht eines Materials aufzutragen, das sich mit dem n und p Material der  
10 Thermoelemente metallisch verbindet. Dadurch wird die thermoelektrische Spannung des Generators nicht beeinflusst, jedoch der Wirkungsgrad deutlich verbessert, durch diese Reduktion des elektrischen Widerstands. Gleichzeitig werden mit dem gleichen Arbeitsgang und mit den gleichen Materialien  
15 Kontaktflächen aufgetragen, damit das erste und letzte Element des Thermogenerators mit einer Schaltung verbunden werden können. Ein anderes Problem ist die Wärmeübertragung von den Wärmequellen auf das Substrat. Durch das Auftragen einer zusätzlichen Schicht, wie es im Patentanspruch 4  
20 umschrieben ist, ist es möglich durch die Anwendung einer entsprechenden Wärmeleitpaste oder dgl. eine optimale Wärmeübertragung herzustellen. Da die Verluste der Wärmeübertragung durch das Substrat, die Befestigung und durch die Luft nicht unbedeutend sind, ist diese Lösung  
25 der Aufgabe von grosser Bedeutung.

- Die Schicht zur Verbesserung der Wärmeübertragung kann vorteilhafterweise aus dem gleichen Material hergestellt werden, wie dasjenige das für die Kontaktflächen oder für die zusätzlichen leitenden Schichten verwendet wird.
- 5 Einer der wichtigsten Verlustquellen bei der Wärmeübertragung ist gegeben durch den Abstand beider Quellen. Die Luft überträgt die Wärme relativ gut und das Volumen zwischen den Quellen kann gross sein. Um diesen Verlust zu reduzieren, ist es von Vorteil, Plastikfolien auf die Flächen aufzubringen, die mit der Luft im Kontakt sind, um die Wärmeübertragung zwischen den Quellen und der Luft zu vermindern.
- 10 Besonders in einer Uhr, wo die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Temperaturquellen gering ist, z.B. 3-5 °C sind die vorgeschlagenen Lösungen sehr wirkungsvoll.
- 15 Bei der Anwendung eines Thermogenerators in einer Uhr ist es so, dass das Uhrwerk meistens rund ist. Bei einer rechteckigen Schale ist es von Vorteil, den Thermogenerator in die 4 Ecken unterzubringen. Bei einem Dünnschichtgenerator sind ca. 1000 Elementenpaare in Serie geschaltet. Total
- 20 ergeben die 4000 Paare in Serie geschaltet eine Spannung ab von ca. 1,5 Volt, um einen Akkumulator oder einen Kondensator mit einer Kapazität von etwa 1 F aufzuladen. Ein Thermogenerator mit 1000 Paare hat eine Länge von ca. 30 cm.
- Er muss daher aufgerollt werden, um in einer Uhr eingebaut
- 25 werden zu können.

Die Herstellung der Dünnschichten kann durch Aufdampfen, Kathodenzerstäubung oder durch Flashaufdampfen erfolgen. Bei den Dickschichten kann der Siebdruck oder ein anderes Druckverfahren verwendet werden. Ist nach dem Auftragen der thermoelektrischen Elemente eine thermische Behandlung notwendig, ist es von Vorteil als Substrat Glimmer oder eine Keramik zu verwenden. Andernfalls ist ein Kunststoff vom Typ Polyimid oder Polyterephthalat vorzuziehen, die unter der Handelsbezeichnung Kapton oder Mylar im Handel erhältlich sind. Auch bei diesen ist eine beschränkte thermische Behandlung möglich. Die Dicke des Substrats sollte möglichst dünn gewählt werden, um den thermischen Kurzschluss auf ein Minimum zu reduzieren. Der thermische Wirkungsgrad wird verbessert, wenn beidseitig vom Substrat thermoelektrische Elemente aufgetragen werden.

Anstelle der Verwendung einer Maske kann auch das thermoelektrische Material auf dem ganzen Substrat aufgetragen werden. Durch eine chemische Ätzung oder durch einen Ionenstrahl kann die gewünschte Geometrie angefertigt werden.

Die n und p Thermoelemente können aus bekannten Materialien, wie Bi,Te,Sb,Se oder Pb,Se oder Pb,Te oder anderen Legierungen hergestellt werden.

Bei einer thermoelektrischen Uhr kann das Substrat um das Uhrwerk angeordnet sein oder die einzelnen Substrate können in der Uhrenschale an günstigen Orten untergebracht werden.

- 6 -

- Der Strom der Thermogeneratoren kann einen Kondensator oder einen Akkumulator direkt aufladen. Der Akkumulator hat den grossen Nachteil, dass er einen Elektrolyt enthält. Dadurch ist es schwierig einen Akkumulator auf längere Zeit dicht zu halten. Mit den heutigen Elektrolyten KOH und NaOH ist es praktisch unmöglich einen Akkumulator während mindestens 10 Jahren dicht zu halten. Diese Nachteile sind bei dem Kondensator nicht vorhanden.
- Neben der beschriebenen Anwendung des erfindungsgemässen Thermogenerators in einer Uhr, kann dieser auch in Sensoren, Stromspeisegeräten usw. eingesetzt werden. Bedingt durch die verlangten Energiesparmassnahmen in der Heizung ist es von Vorteil, einen Wärmefluss zu messen. Dabei erzeugt ein Thermogenerator genügend Strom und Spannung um eine elektronische Schaltung zu speisen und ein Integrator kann die Wärmemenge messen, die in einem elektronischen Gedächtnis dann gespeichert werden kann. Dabei wird die Verwendung einer Lithiumbatterie überflüssig, die zudem periodisch ausgewechselt werden muss.
- Solche Sensoren können eine Anwendung finden in Grossheizanlagen und Mietwohnungen. Jedoch auch in industriellen Anlagen zur vollautomatischen Überwachung von Temperaturvorgängen, die unabhängig von der Netzspannung oder einer Batterie funktionieren müssen.

- 7 -

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in den Figuren dargestellt.

Es zeigen: Fig.1a und 1b die n und p Elemente einzeln dargestellt.

5 Fig.2 Thermogenerator mit den Kontaktflächen

Fig.3 Montierter Thermogenerator

Fig.4 Substrat mit Thermogenerator

Fig. 1a zeigt n Elemente hergestellt mit einer Maske und  
Fig. 1b die p Elemente, hergestellt mit der gleichen Maske,  
10 wobei letztere um  $180^\circ$  gedreht wurde. Wenn nun die n und p  
Elemente 1,2 am gleichen Ort auf ein Substrat aufgetragen  
werden erhält man einen Thermogenerator, wie er in Fig.2  
dargestellt ist. Um den elektrischen Widerstand des  
Thermogenerators 5 zu verkleinern werden zusätzliche Schichten 3  
15 auf die Kontaktflächen der n und/oder p Elementen aufgetragen.  
Mit der gleichen Legierung, wie die Schichten 3 werden  
Kontaktflächen 4 aufgebracht. Diese Schichten 3 und die  
Kontaktflächen 4 bestehen aus einem Material, das mit den  
n und p Elementen 1,2 metallisch löslich ist. Durch die  
20 Kontaktflächen 4 ist es möglich den Thermogenerator 5 mit  
einer elektrischen Schaltung zu verbinden.

Beispiel einer Anwendung in einer Uhr:

Dimensionen eines p oder n Elements:

Schichtdicke: 0,005 mm, Schichtbreite: 0,1 mm, Schichtlänge:  
25 0,75 mm, spezifischer elektrischer Widerstand: 0,00001 ohm.cm.  
Daraus ergibt sich einen elektrischen Widerstand pro Elementen-  
paar von 30 Ohm. Bei 7500 in Serie geschalteten Elementenpaare  
ist der Widerstand 225 kOhm. Dieser Widerstand kann durch die  
zusätzlichen Schichten um 2 - 40 reduziert werden. Bei

- 8 -

einer Temperaturdifferenz von  $6^{\circ}\text{C}$  kann eine Klemmenspannung von ca. 1,6 V erwartet werden. Ein solcher Generator kann eine Leistung von 11 Mikrowatt abgeben.

Es ist auch denkbar, dass die Thermoelemente in einem Uhren-  
5 armband untergebracht sein könnten, das eine mit dem Arm thermisch isolierte Oberfläche aufweist. Der Thermogenerator ist dann mit elektrischen Leitern mit dem Kondensator oder dem Akkumulator der Uhr verbunden. Anstelle einer Uhr könnte man sich ein tragbares Instrument vorstellen, wie  
10 ein Pulsmesser, Blutdruckmessgerät, elektronisches Höhenmessgerät, Thermometer, elektronischen Kompass usw.

Fig. 3 stellt einen Thermogenerator 5 dar, der zwischen den beiden Temperaturquellen 7 angeordnet ist. Um die Wärmeübertragung zu optimieren, wird ein Material  
15 6 zwischen den Temperaturquellen 7 und dem Thermogenerator 5 aufgetragen. Dieses Material muss die Wärme möglichst gut leiten, um die Wärmeübertragung von den Quellen 7 auf den Thermogenerator 5 zu fördern. Dieses Material kann ein Elastomer sein in einem weichen oder ausgehärteten Zustand  
20 und kann einen relativ grossen Anteil Pulver enthalten, das die Wärme leitet.

Bei einem Thermogenerator sollte möglichst viel Wärme durch die Thermoelemente 1,2 fließen. Um dies zu erreichen, sollten die Verluste durch parallele Wärmebrücken möglichst  
25 reduziert werden. Dabei spielt der Wärmeverlust durch die Luft eine wichtige Rolle. Dieser Wärmeverlust kann reduziert werden durch das Aufbringen von zusätzlichen Folien 3 auf eine oder beide Temperaturquellen 7.

- 9 -

Fig. 4 stellt ein Substrat 10 dar, auf dem Thermoelemente 1,2 aufgetragen wurden. Zusätzlich wurde noch eine Schicht 9 aufgetragen, die die Thermoelemente 1,2 nicht berühren. Diese Schicht 9 kann aus Metall sein oder aus dem gleichen Material, wie die Verbindungsschichten 3 sein. Diese Schicht 9 hat den Vorteil, dass die Wärmeübertragung von den Quellen 7 verbessert wird, zwischen denen schon das Wärmeübertragungsmaterial 6 vorhanden ist.



- 10 -

Patentansprüche:

1. Thermogenerator mit p und n Elementen für eine Uhr, einen Sensor, ein Stromspeisegerät und dgl., der zwischen einer warmen und kalten Temperaturquelle angeordnet ist, wobei die Thermoelemente mit einer Dünn- oder Dickfilmtechnik auf ein  
5 Substrat aufgetragen sind und die Form der n und p Elementen so gewählt ist, dass sie sich untereinander überschneiden, dadurch gekennzeichnet, dass eine zusätzlich elektrisch leitende Schicht auf das p und/oder n Element aufgetragen ist, um den elektrischen Widerstand des Thermogenerators  
10 zu reduzieren und dass das erste und letzte in Serie geschaltete Element mit einer Kontaktfläche verbunden ist.
2. Thermogenerator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die leitende Schicht und/oder die Kontaktfläche aus einem  
15 Metall oder einer Legierung besteht, die mit dem Material der Elemente metallisch löslich ist.
3. Thermogenerator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat beidseitig mit Thermoelementen beschichtet  
20 ist.
4. Thermogenerator mit p und n Elementen für eine Uhr, einen Sensor, ein Stromspeisegerät oder dgl., der zwischen einer warmen und kalten Temperaturquelle angeordnet ist, wobei die  
25 Thermoelemente mit einer Dünn- oder Dickfilmtechnik auf ein

- 11 -

Substrat aufgetragen sind, dadurch gekennzeichnet, dass der Wärmefluss zwischen den beiden Quellen mindestens teilweise über zusätzliche Wärmebrücken geführt ist.

5 5. Thermogenerator nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmebrücke aus einem thermisch leitenden, elektrisch isolierendem Material, wie ein Elastomer, dem ein thermisch leitendes Pulver zugemischt worden ist, zwischen den Quellen und dem Substrat aufgebracht ist und/oder aus  
10 einem Metall, das parallel zu der Längsrichtung des Substrats auf letzteres aufgebracht ist, um die Wärmeübertragung zwischen den Quellen und der Thermoelemente zu verbessern.

6. Thermogenerator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch  
15 gekennzeichnet, dass Isolationsfolien auf die Quellen aufgebracht sind, um den Wärmeverlust durch die Luft zu reduzieren.

7. Uhr mit einem Thermogenerator nach einem der Ansprüche  
20 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere Substrate um das Uhrwerk angeordnet sind oder dass mehrere Substrate verteilt und untereinander elektrisch verbunden, um das Uhrwerk angeordnet sind.

25 8. Uhr nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die Substrate aufgerollt sind.

- 12 -

9. Uhr nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie mit einem Kondensator ausgerüstet ist, der durch den Thermogenerator aufladbar ist und der das Uhrwerk mit Strom versorgt.

5

10. Sensor mit einem Thermogenerator nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass ein Integrator vorgesehen ist, um eine Wärmemenge zu messen.

1/2

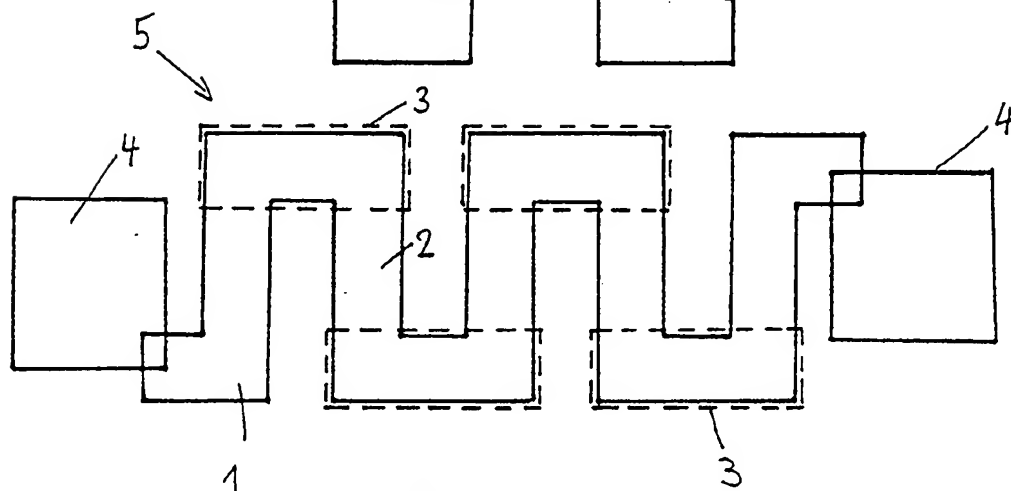
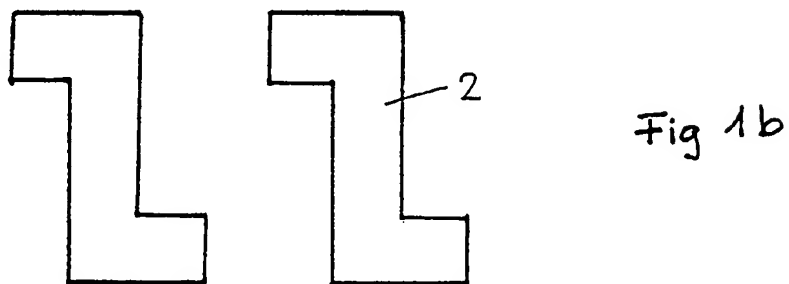
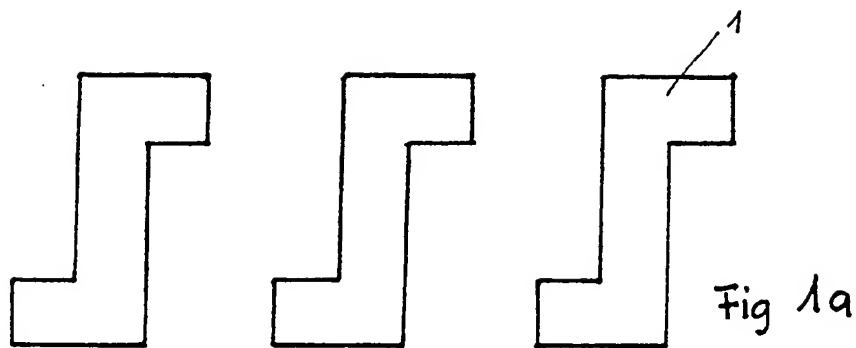


Fig 2

2/2

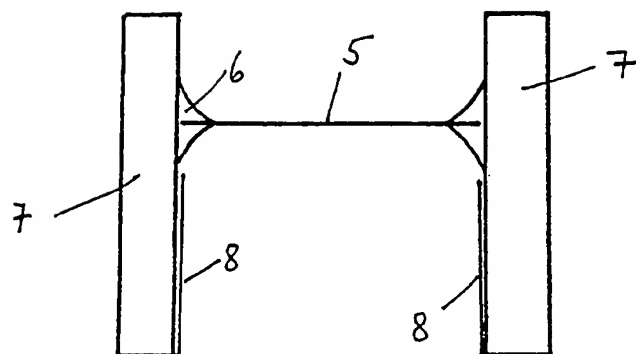


Fig 3

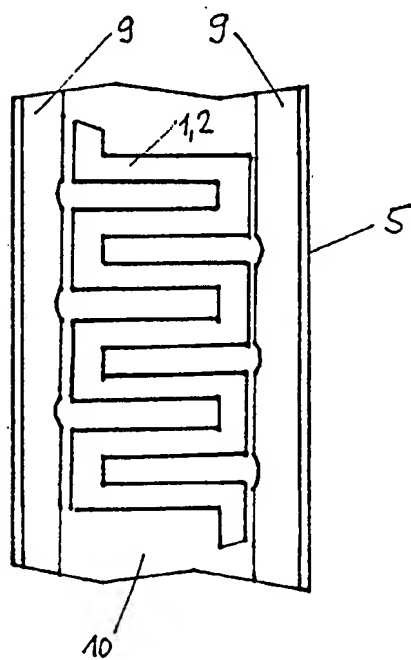


Fig 4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 89/00152

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl <sup>4</sup> : H 01 L 35/08		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl <sup>4</sup>	H 01 L	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>		
Category <sup>*</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
Y	GB,A,1381001 (SENSORS) 22 January 1975, see figures 8, 9; claims 1,34; cited in the application	1
A	---	10
Y	US,A,3648470 (SCHULTZ) 14 March 1972, see figures 1-3; claims 1-3; cited in the application	1
A	---	
A	Patent Abstracts of Japan, Vol. 11, No. 110 (E-496) (2557) 07 April 1987, & JP,A,61259580 (CHINO WORKS LTD) 17 November 1986 cited in the application	1
A	---	
A	US,A,4677416 (YAMATAKE-HONEYWELL) 30 June 1987, see figure 1; claims 1,4,5 cited in the application	1
A	---	
A	US,A,3554815 (DU PONT DE NEMOURS) 12 January 1971 see claims 1-3 cited in the application	1,3
-----		
<p><sup>*</sup> Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
17 May 1989 (17.05.89)	09 June 1989 (09.06.89)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 8900152  
SA 26838

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 06/06/89  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A- 1381001	22-01-75		
US-A- 3648470	14-03-72		
US-A- 4677416	30-06-87	JP-A- 61124859	12-06-86
US-A- 3554815	12-01-71	CH-A- 413018	
		FR-A- 1409754	
		GB-A- 1021486	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 89/00152

<b>I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int. Cl. 4.                      H 01 L 35/08		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchierte Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. Cl. 4	H 01 L	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup></b>		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
Y	GB, A, 1381001 (SENSORS) 22. Januar 1975 siehe Figuren 8,9; Ansprüche 1,34 in der Anmeldung erwähnt	1
A	--	10
Y	US, A, 3648470 (SCHULTZ) 14. März 1972 siehe Figuren 1-3; Ansprüche 1-3 in der Anmeldung erwähnt	1
A	Patent Abstracts of Japan, Band 11, Nr. 110 (E-496)(2557), 7. April 1987, & JP, A, 61259580 (CHINO WORKS LTD) 17. November 1986 in der Anmeldung erwähnt --	1
./.		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>10</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 17. Mai 1989		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 09.06.89
Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten P.C.G. VAN DER PUTTEN



III.EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US, A, 4677416 (YAMATAKE-HONEYWELL) 30. Juni 1987 siehe Figur 1; Ansprüche 1,4,5 in der Anmeldung erwähnt	1
	--	
A	US, A, 3554815 (DU PONT DE NEMOURS) 12. Januar 1971 siehe Ansprüche 1-3 in der Anmeldung erwähnt	1,3
	-----	

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 8900152  
SA 26838

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 06/06/89  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A- 1381001	22-01-75	Keine	
US-A- 3648470	14-03-72	Keine	
US-A- 4677416	30-06-87	JP-A- 61124859	12-06-86
US-A- 3554815	12-01-71	CH-A- 413018	
		FR-A- 1409754	
		GB-A- 1021486	

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82